

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC929 U.S. PTO
09/842114
04/26/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-127513

出 願 人

Applicant (s):

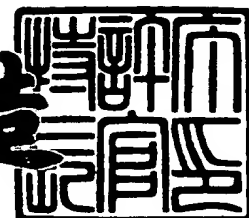
信越化学工業株式会社

5.6.
1-16-13

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3072048

【書類名】 特許願

【整理番号】 12120

【提出日】 平成12年 4月27日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 畠山 潤

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 渡辺 淳

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 原田 裕次

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

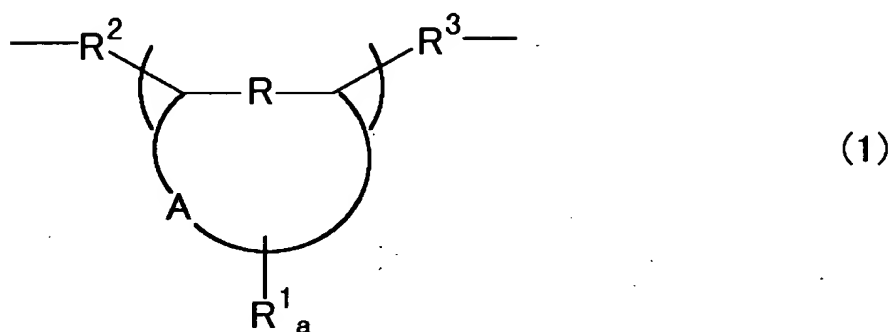
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



(式中、Aは炭素数2～20の脂肪族又は脂環式の2価の炭化水素基、 R^1 はフッ素原子を少なくとも1つ以上含むアルキル基であり、該アルキル基は、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでエーテル、エステル、カーボネート、アルコール、アセトキシ又はチオエステルを形成していてもよく、aは1～3の正数である。 R 、 R^2 、 R^3 は単結合又はメチレン基である。)

【請求項 2】 請求項 1 に示す繰り返し単位と酸不安定基を含む繰り返し単位とを含むことを特徴とする高分子化合物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に示される高分子化合物を含むことを特徴とする化学増幅レジスト材料。

【請求項 4】 (A) 請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 5】 更に、塩基性化合物を含有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト材料。

【請求項 6】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項 3、4 又は 5 記載のレジスト材料。

【請求項 7】 請求項 3 乃至 6 のいずれか 1 項記載の化学増幅レジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 180 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適した化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びに化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高 N A 化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特に i 線 (365 nm) から K r F (248 nm) への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18 ミクロンルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料 (特公平 2-27660 号公報、特開昭 63-27829 号公報等に記載) は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】

K r F エキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に 0.3 ミクロンプロセスに使われ始め、0.25 ミクロンルールを経て、現在 0.18 ミクロンルールの量産化への適用、更に 0.15 ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。K r F から A r F (193 nm) への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を 0.13 μ m 以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が 193 n

m付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができなかった。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された（特開平9-73173号公報、特開平10-10739号公報、特開平9-230595号公報、WO97/33198）。更に0.10 μ m以下の微細化が期待できるF2（157nm）に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル基を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ポリビニルフェノールにおいては160nm付近の透過率が若干向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の二重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した。しかしながら、環構造や炭素炭素間の二重結合は、ドライエッチング耐性の向上に大きく寄与しており、ベンゼン環を排除して、エッチング耐性を向上するために脂環構造を導入したArF用のポリマーは、カルボン酸で溶解性を出しているために、透明性の確保が難しい。

【0004】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下特にF2（157nm）、Kr2（146nm）、KrAr（134nm）、Ar2（126）nmなどの真空紫外光における透過率及びネガ化防止効果と、ドライエッチング耐性に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素化アルキル基を導入したシクロオレフィンポリマーをレジスト用ベースポリマーとして用いることによって、透明性とアルカリ可溶性を確保したレジスト材料が得られることを知見した。

【0006】

即ち、透明性を向上させる手段として、フッ素で置換されたポリマーを用いる

ことが効果的であることが判明した。そこで、本発明者は、ArFレジスト材料に用いられているアクリルポリマーの透明性を向上することを検討し、主鎖がフッ素置換されたアクリル誘導体を用いることを提案した。

【0007】

ドライエッチング耐性は、従来エッチングの選択比で議論されることが殆どであった。例えば(J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 5 No. 3 (1992) p.439, J. Electrochem. Soc. : Solid-State Sci. and Technol. Vol. 130, No. 1 January (1983) p.143, SPIE Vol. 2724 p.365 (1996))など多くの論文中において、単層レジストのドライエッチング選択を数々のパラメータで表すことが試みられた。例えば大西パラメータ、リングパラメータなどがその代表例である。

【0008】

しかしながら、最近ドライエッチング後、レジスト表面に微細なラフネスが発生し、基板加工してレジスト除去後にレジストのラフネスが転写されるという問題が生じている問題点が指摘された(SPIE Vol. 3678 p.1209 (1999))。本発明者が種々検討した結果、エッチング後のラフネスが発生するのは、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} などのフロン系ガスを用いて SiO_2 をドライエッチングするときに発生し、更にRFパワーを大きくして高選択のエッチング、即ち酸化膜が早くエッチングされる高スループットを狙った条件でラフネスが増大することを見出した。更にArF単層レジストに用いられるポリマーの種類でラフネスが大きく異なることがわかり、アクリル系のポリマーにおいては非常に大きなラフネスが発生した。それに比べて、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマー、ノルボルネンのホモポリマー系などのシクロオレフィン系ではラフネスが小さくなった。特にノルボルネンホモポリマーにおいては、KrF用のポリヒドロキシシスチレンに比べても小さい値を得ることがわかった。アダマンタンをペンダントしたアクリルポリマーは、エッチングのスピード即ち選択比において良好な値を示し、シクロオレフィン系ポリマーに比べても何ら遜色なかったが、酸化膜とレジストのエッチング速度比が3

以上の高選択エッチングにおいて、エッチング後の表面を A F M で測定した表面粗さ R m s がアクリル系で 1 5 n m 以上、シクロオレフィン系で 3 n m 以下という結果となり、エッチングの選択比が必ずしもエッチング後のラフネスと一致しないことがわかった。

【 0 0 0 9 】

1 5 7 n m 付近での透明性を向上させる方法としてフッ素を導入することが効果的であることは前述したが、特にフッ素化アルキルを導入することの効果が高いことがわかった。このため、本発明者はドライエッチング耐性に優れるシクロオレフィン環にフッ素化アルキルを導入することを試みた。

【 0 0 1 0 】

波長の短波長化において問題となるのは透明性の低下だけでなく、ポジ型レジスト材料の場合、露光量を上げていったときに露光部が溶解しなくなるネガ化現象が起きることであるという指摘がある。ネガ化した部分はアルカリ現像液だけでなくアセトンなどの有機溶媒にも不溶となるので、分子間同士が架橋してゲル化が起きていると考えられる。架橋の原因の一つとして、ラジカルの発生が考えられる。短波長化により、露光エネルギーが増大し、F 2 (1 5 7 n m) 露光においては、C - C 結合や C - H 結合までもが励起されるだけのエネルギーが照射され、励起によってラジカルが発生し、分子同士が結合する可能性がある。A r F 露光用に用いられる脂環式構造を持つポリマー、例えば、ポリノルボルネンなどでは、特に顕著なネガ化現象が観察された。脂環基は橋頭部に多くの C - H 結合を持つため、架橋が進行し易い構造と考えられる。架橋を防止するために、 α メチルスチレン又はこの誘導体が効果的であることはよく知られている。しかしながら、 α メチルスチレンによってネガ化を緩和することはできても、完全に防止することはできなかった。V U V 領域においては酸素の吸収が大きいため、窒素や A r などの不活性ガスによってパージされ、1 p p m 以下の濃度にまで酸素濃度を落とした状態で露光される。酸素は有効なラジカルトラップ剤であるので、発生したラジカルの寿命が長く、架橋が進行し易くなっていると考えられる。

【 0 0 1 1 】

レジストポリマーの種類では、特にポリヒドロキシスチレン系をベースポリマ

ーとしたレジストにおいて、顕著なネガ化現象が観察された。それに比べて、アクリレート系をベースとしたレジストにおいてはネガ化現象が殆ど見られないこともわかった。更にノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマーをベースとしたレジストにおいてもネガ化が起きにくいことも判明したものである。

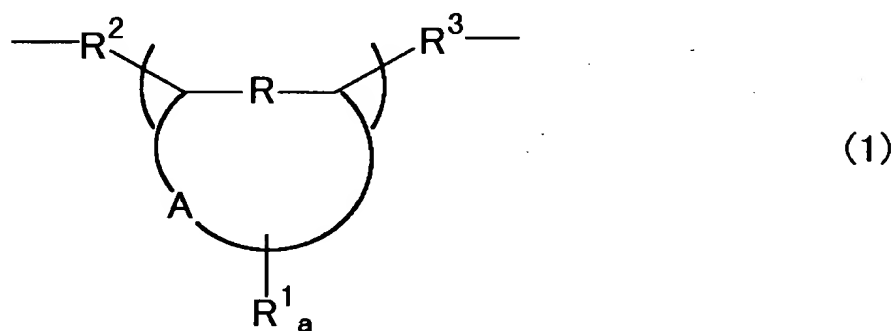
【0012】

即ち、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：

下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化2】



(式中、Aは炭素数2～20の脂肪族又は脂環式の2価の炭化水素基、 R^1 はフッ素原子を少なくとも1つ以上含むアルキル基であり、該アルキル基は、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでエーテル、エステル、カーボネート、アルコール、アセトキシ又はチオエステルを形成していてもよく、aは1～3の正数である。 R 、 R^2 、 R^3 は単結合又はメチレン基である。)

請求項2：

請求項1に示す繰り返し単位と酸不安定基を含む繰り返し単位とを含むことを特徴とする高分子化合物。

請求項3：

請求項1又は2に示される高分子化合物を含むことを特徴とする化学増幅レジスト材料。

請求項4：

(A) 請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 5 :

更に、塩基性化合物を含有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト材料。

請求項 6 :

更に、溶解阻止剤を含有する請求項 3、4 又は 5 記載のレジスト材料。

請求項 7 :

請求項 3 乃至 6 のいずれか 1 項記載の化学増幅レジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 180 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

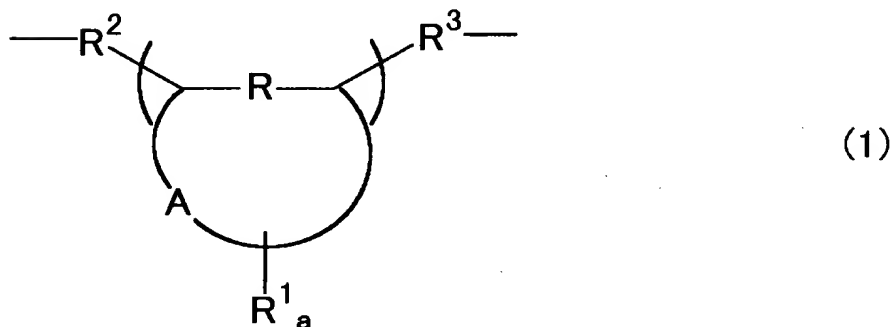
(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0013】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の高分子化合物は、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含むものである。

【化 3】



(式中、A は炭素数 2 ～ 20 の脂肪族又は脂環式の 2 価の炭化水素基、 R^1 はフッ素原子を少なくとも 1 つ以上含むアルキル基であり、該アルキル基は、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでエーテル、エステル、カーボネート、アル

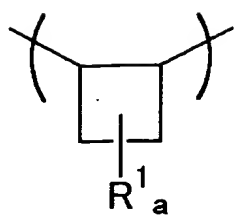
コール、アセトキシ又はチオエステルを形成していてもよく、 a は 1 ～ 3 の正数である。 R 、 R^2 、 R^3 は単結合又はメチレン基である。)

【 0 0 1 4 】

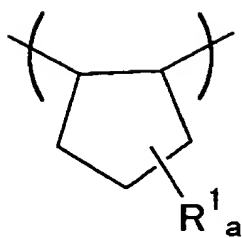
ここで、上記式 (1) の高分子化合物としては、特に下記式 (2) - 1 ～ (2) - 9 に示す高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

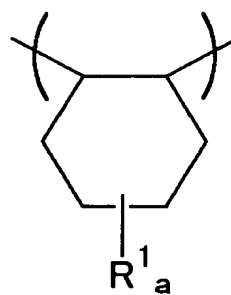
【化 4】



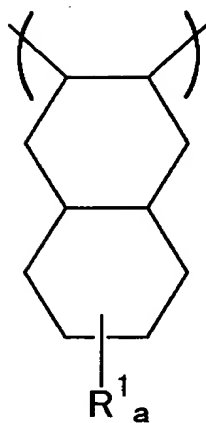
(2)-1



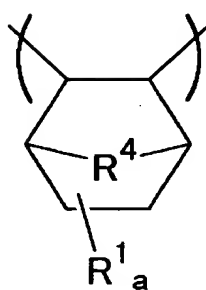
(2)-2



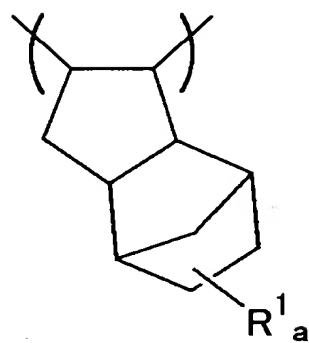
(2)-3



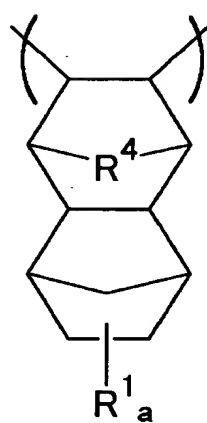
(2)-4



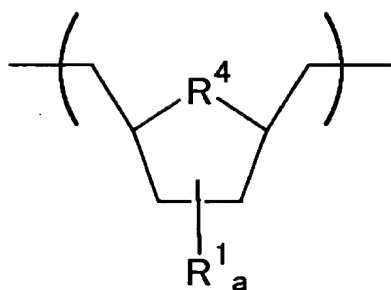
(2)-5



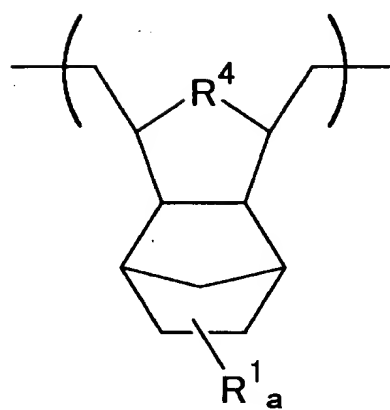
(2)-6



(2)-7



(2)-8



(2)-9

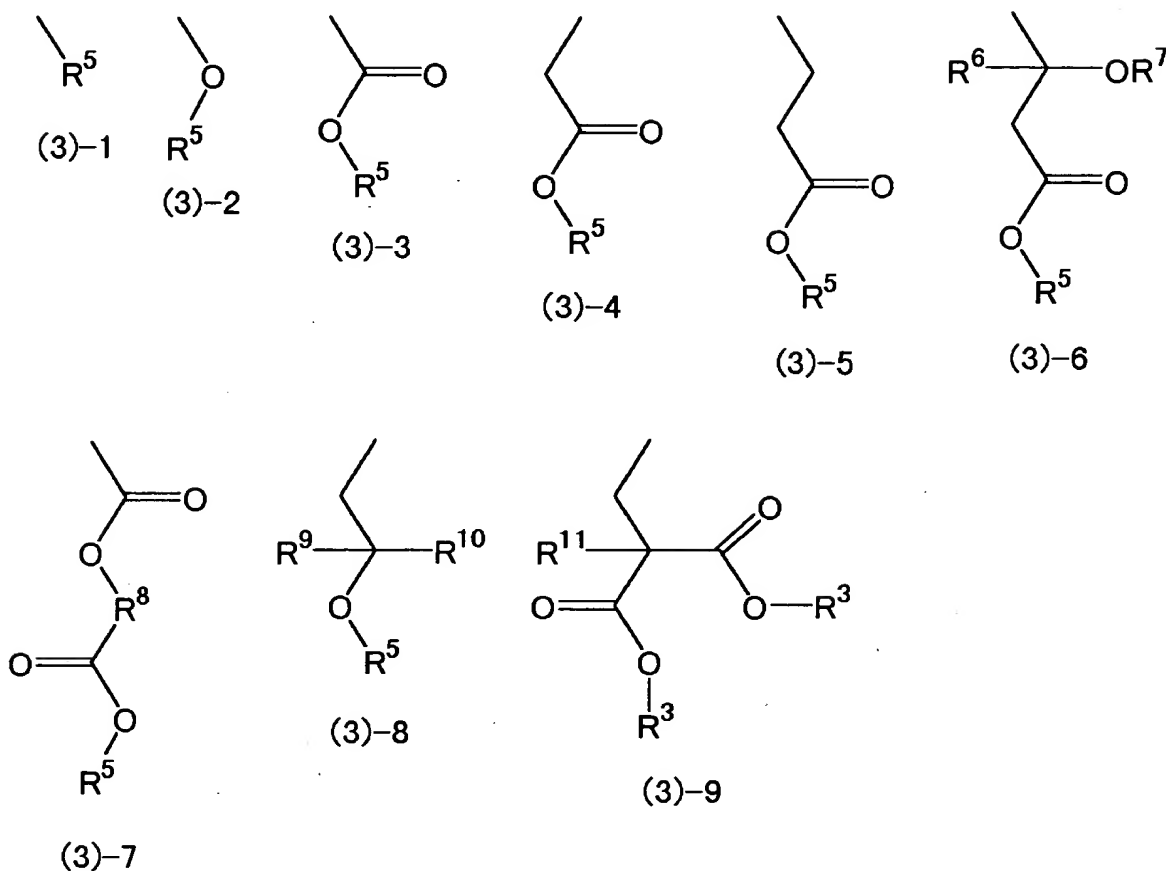
(R^4 はメチレン基、酸素原子、NH基又は硫黄原子を示す。)

【0016】

R^1 のフッ素原子を含む置換基としては、下記式(3)-1～(3)-9に示される基を挙げることができる。

【0017】

【化5】



【0018】

ここで、 R^5 はエーテル又はエステル結合を含んでもよいフッ素原子を含むアルキル基、 R^6 、 R^{11} は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状のアルキル基、 R^7 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状のアルキル基、又は $-C(=O)-R^{12}$ (R^{12} は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状のアルキル基)、 R^8 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^9 、 R^{10} は両方あるいは少なくともどちらか一方が1つ以上のフッ素で置換された炭素数1～5のアルキル基を示す。

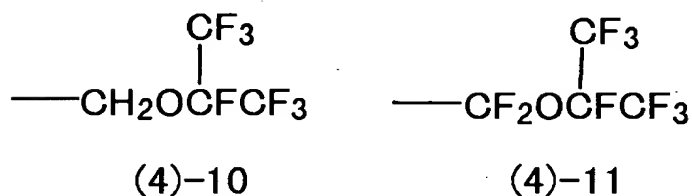
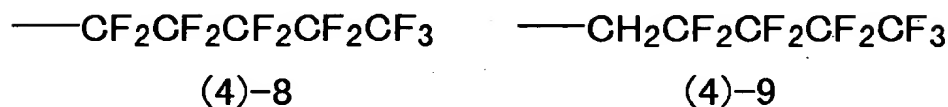
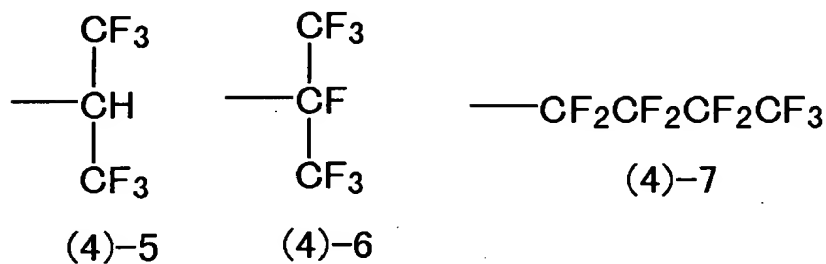
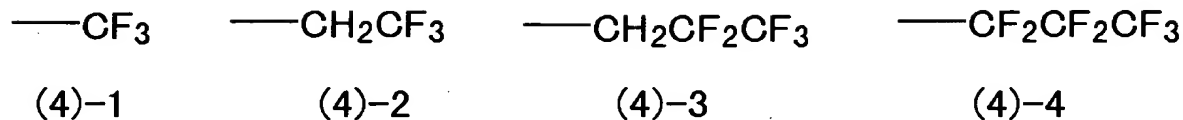
【0019】

R^5 は好ましくは炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、少なくとも1個以上のフッ素原子を含み、エーテル又はエステル結合を含ん

でいてもよい。具体的には下記式(4)-1～(4)-11に示される置換基が挙げられる。

【0020】

【化6】



【0021】

本発明の高分子化合物は、上記単位に加えて酸不安定基を含む繰り返し単位を含むものが好ましい。

【0022】

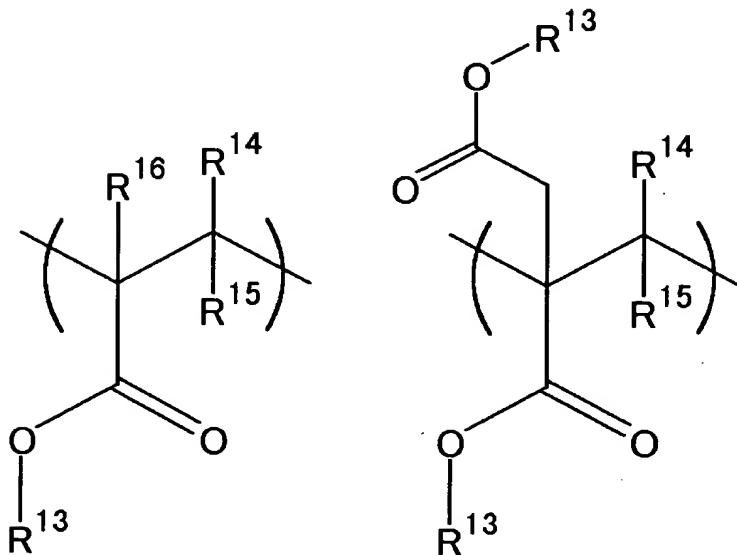
酸不安定基を含む繰り返し単位としては、炭素炭素二重結合を持ち、一般式(1)の繰り返し単位と共重合できるものが望ましい。例えば、(メタ)アクリル誘導体、スチレン誘導体、ノルボルネン誘導体、トリシクロデセン誘導体、テトラシクロドデセン誘導体、マレイミド誘導体、ビニルアルコール誘導体などが挙げられる。

【0023】

ここで、(メタ)アクリル誘導体としては下記式(5)-1、(5)-2に示すものを挙げることができる。

【0024】

【化7】



(5)-1

(5)-2

【0025】

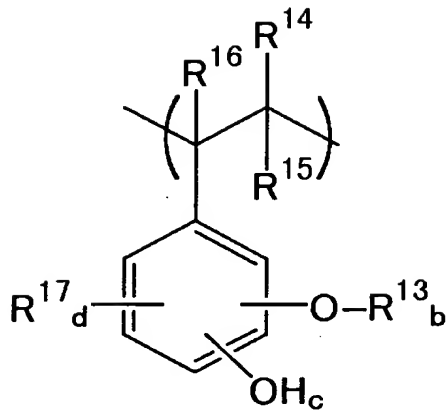
式(5)-1、(5)-2においてR¹³は酸不安定基、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、フッ素原子で置換されていてもよい。

【0026】

スチレン誘導体としては、下記式(6)で示されるものを挙げることもできる。

【0027】

【化 8】



(6)

【0 0 2 8】

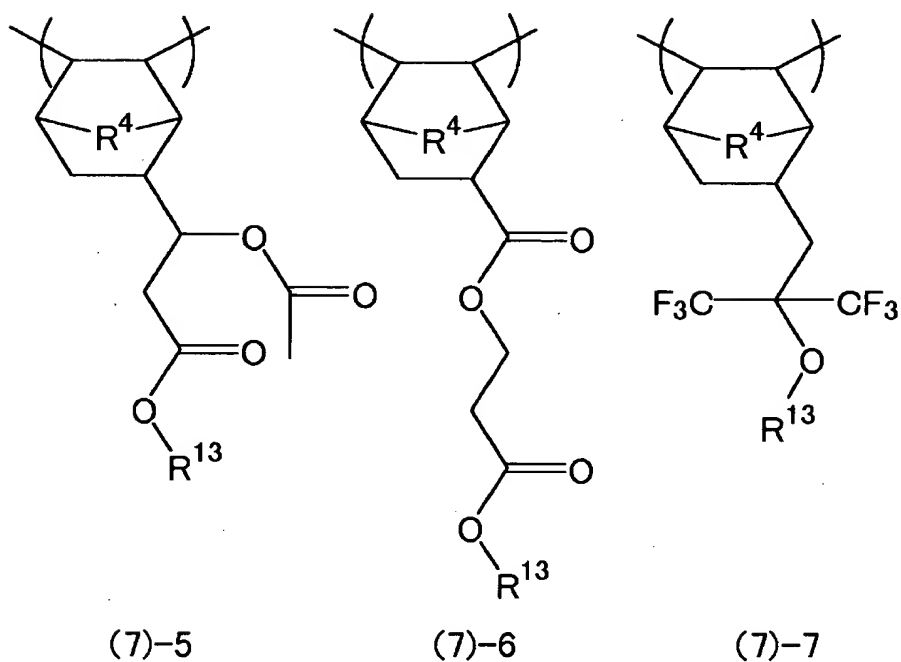
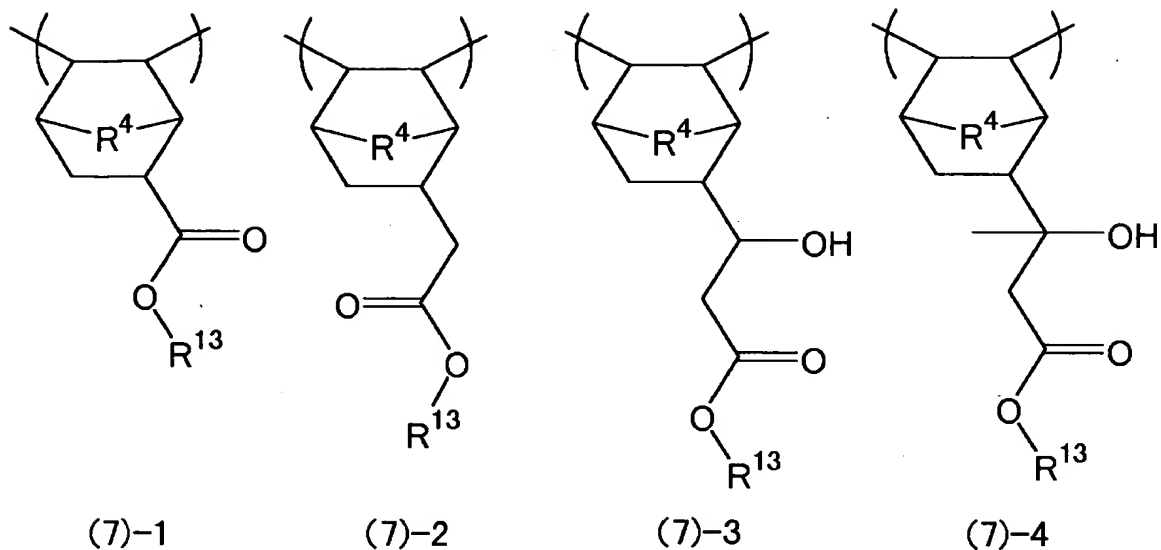
式 (6) において、 R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} は上記と同様であり、 R^{17} は水素原子、フッ素原子、あるいは炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、フッ素原子で置換されていてもよく、 b は 1 ～ 5 の正数、 c , d は 0 又は 1 ～ 4 の正数である。

【0 0 2 9】

ノルボルネン誘導体としては下記式 (7) - 1 ～ (7) - 7 に示すものを挙げることができる。

【0 0 3 0】

【化 9】



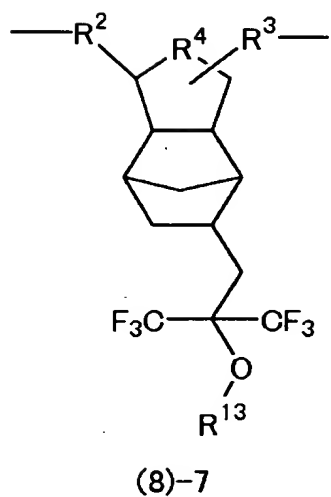
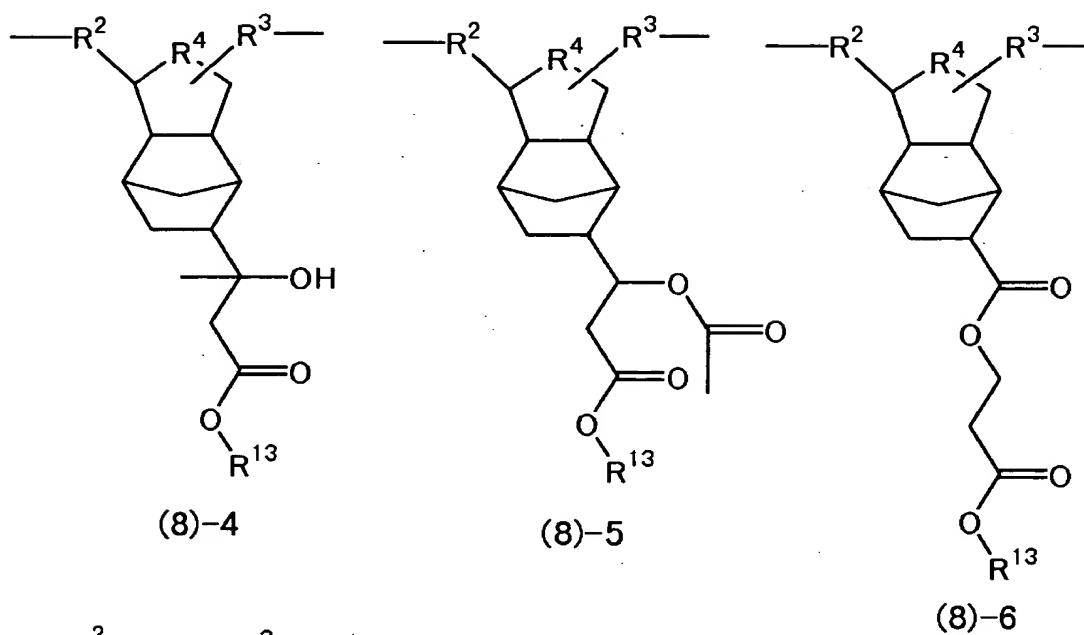
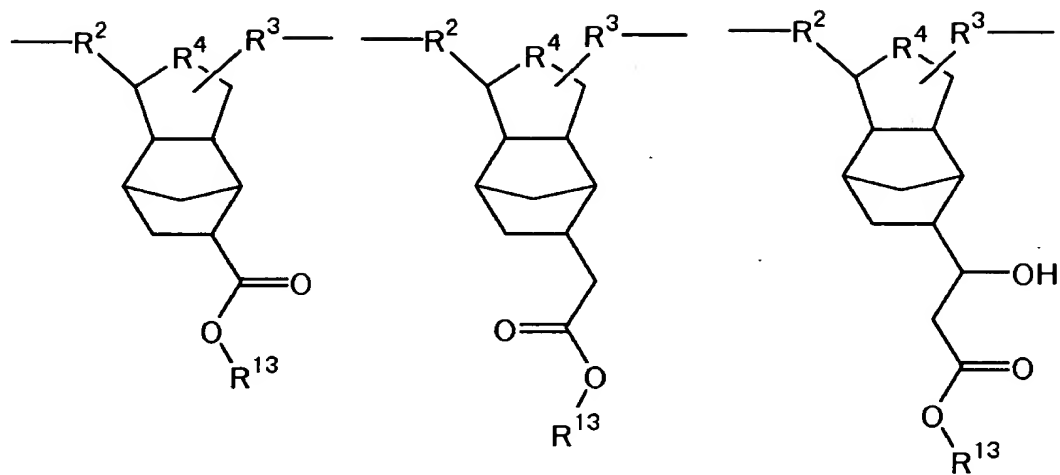
(但し、 R^4 、 R^{13} は上記と同様である。)

【0031】

トリシクロデセン誘導体としては下記式(8)-1～(8)-7に示すものを挙げる事ができる。

【0032】

【化 10】



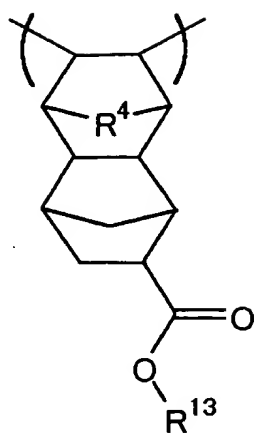
(但し、 R^2 , R^3 , R^4 , R^{13} は上記と同様である。)

【0033】

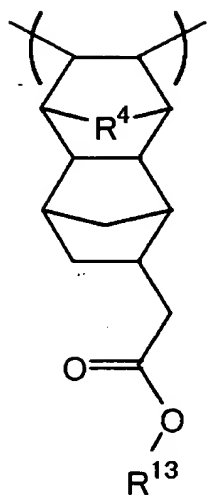
テトラシクロドデセン誘導体としては下記式(9)-1～(9)-7に示すものを挙げることができる。

【0034】

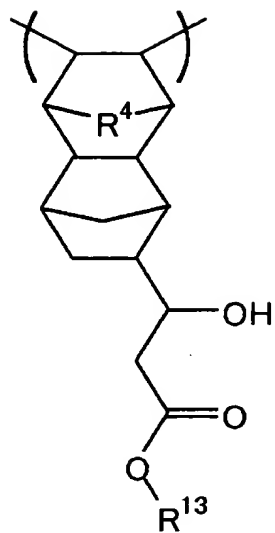
【化 11】



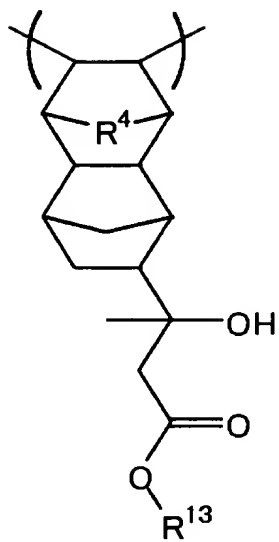
(9)-1



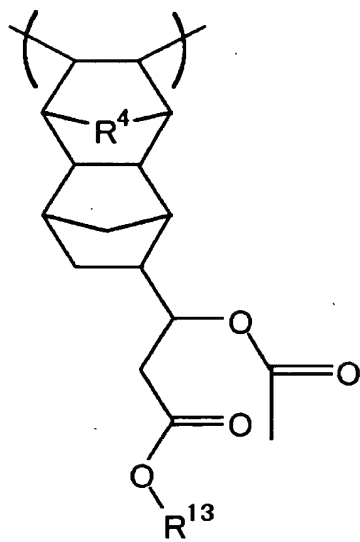
(9)-2



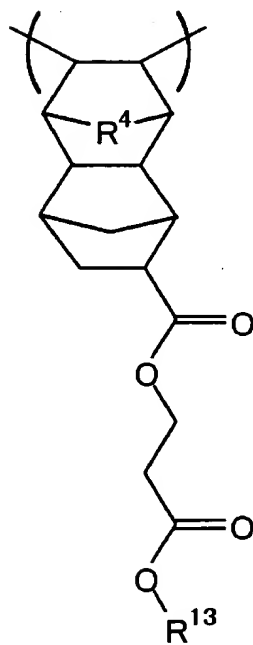
(9)-3



(9)-4



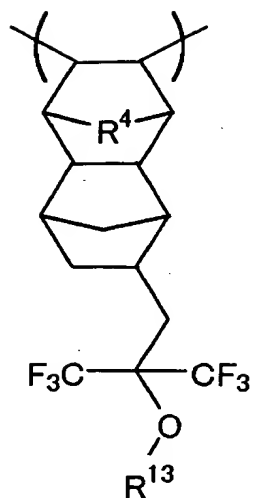
(9)-5



(9)-6

【0035】

【化 1 2】



(9)-7

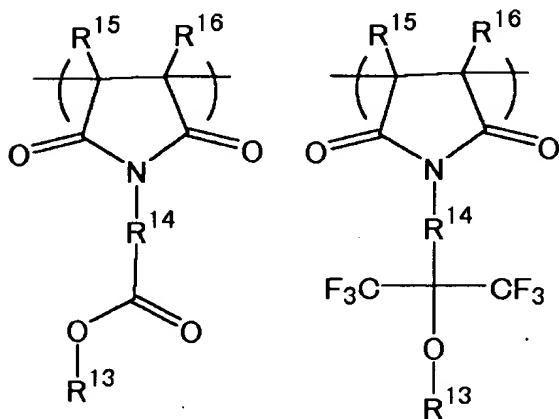
(但し、 R^4 、 R^{13} は上記と同様である。)

【0036】

マレイミド誘導体としては下記式 (10) - 1、(10) - 2 に示すものが挙げられる。

【0037】

【化 1 3】



(10)-1

(10)-2

【0038】

R^{13} は前述の通りであり、 R^{14} は存在しないか(単結合であるか)又は炭素数 1~10 のアルキレン基、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

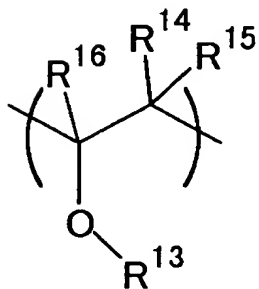


【0039】

ビニルアルコール誘導体としては下記式(11)に示すものが挙げられる。

【0040】

【化14】



(11)

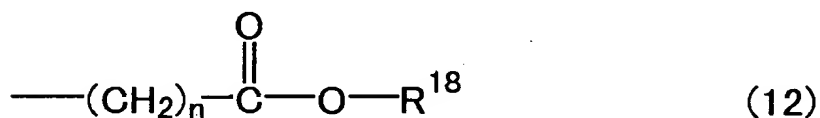
(但し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記と同様である。)

【0041】

ここで、 R^{13} で示される酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(12)、(13)で示される基、下記式(14)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0042】

【化15】



【0043】

式(12)、(13)において R^{18} 、 R^{21} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 R^{19} 、 R^{20} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 n は0又は1～10の整数である。 R^{19} と R^{20} 、 R^{19} と R^{21} 、 R^{20} と R^{21} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

【0044】

より好ましくは、 $R^{18} \sim R^{21}$ は下記の基であることがよい。

R^{18} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(14)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサノ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。 a は0～6の整数である。

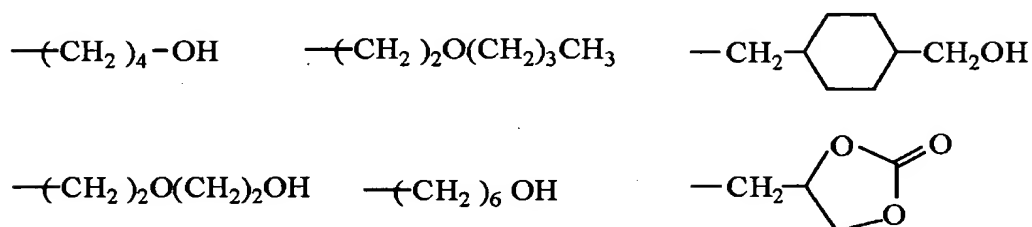
【0045】

R^{19} 、 R^{20} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基等を例示できる。 R^{21} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、

アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0046】

【化16】



【0047】

R^{19} と R^{20} 、 R^{19} と R^{21} 、 R^{20} と R^{21} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0048】

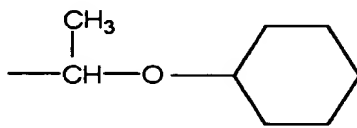
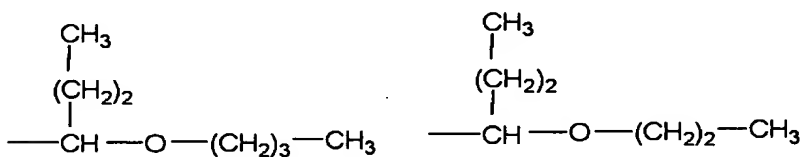
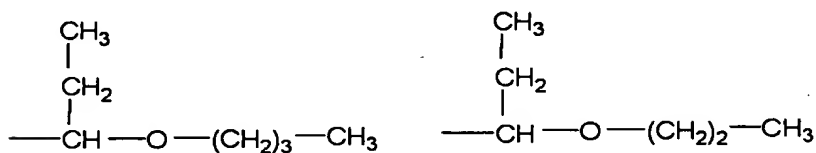
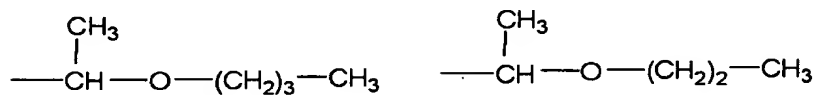
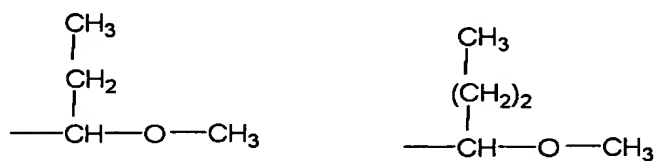
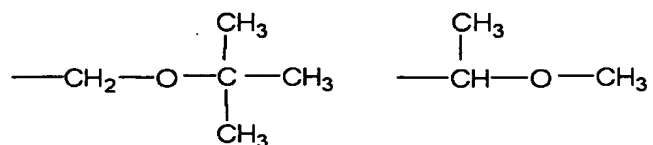
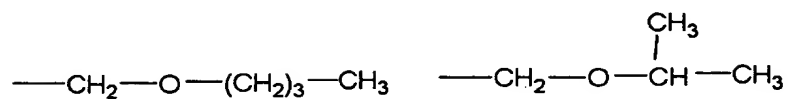
上記式(12)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0049】

上記式(13)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0050】

【化 17】



【0051】

上記式(13)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的には

テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(13)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0052】

次に、式(14)において R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{22} と R^{23} 、 R^{22} と R^{24} 、 R^{23} と R^{24} とは互いに結合して環を結合してもよい。

【0053】

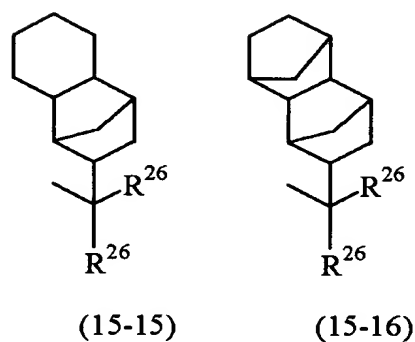
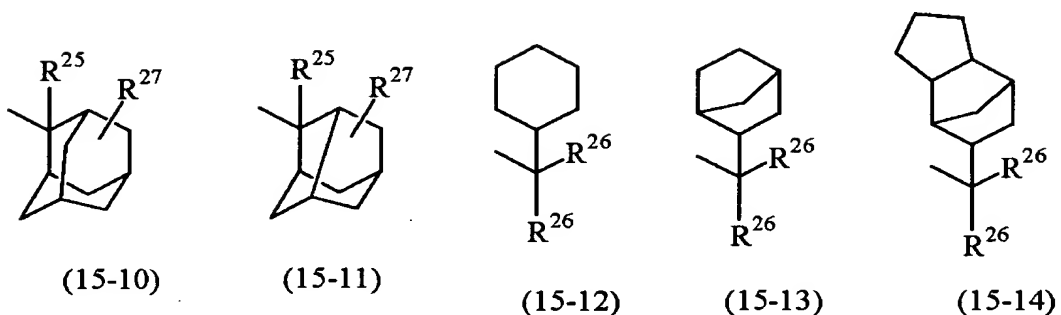
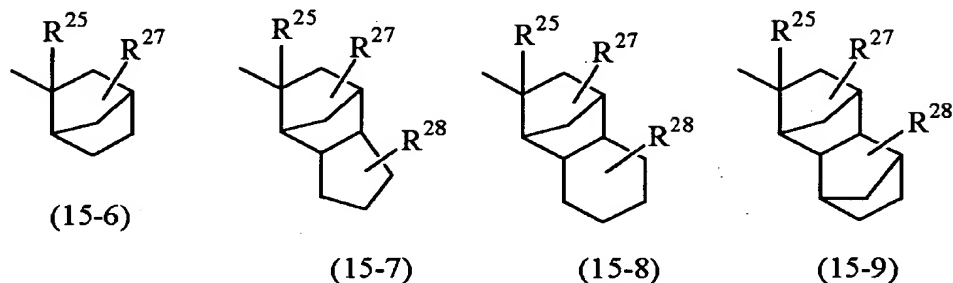
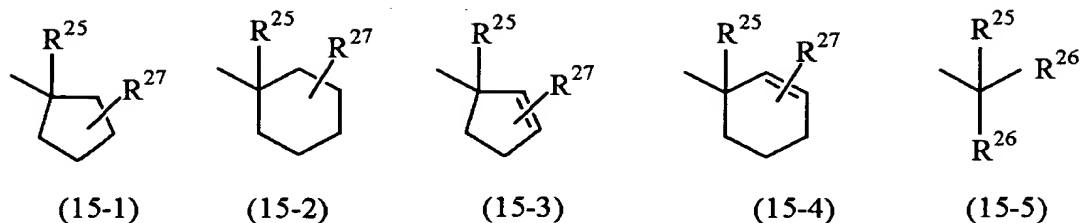
式(14)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0054】

また、三級アルキル基としては、下記に示す式(15-1)~(15-16)を具体的に挙げることもできる。

【0055】

【化 18】



【0056】

ここで、 R^{25} 、 R^{26} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基等を例示できる。 R^{27} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介し

てもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ (R は炭素数1~20、特に1~16のアルキル基、以下同じ)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-$ として含有又は介在することができる。

【0057】

R^{28} としては、水素原子、又は炭素数1~20、特に1~16のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を例示できる。

【0058】

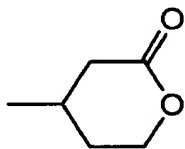
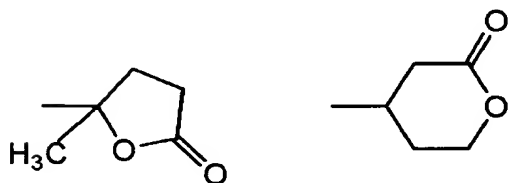
また、 R^{13} の酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、 $tert$ -ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0059】

炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0060】

【化19】

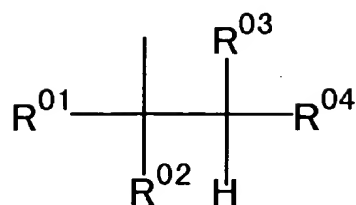


【0061】

また、下記一般式(16)で示されるフッ素原子を含む酸不安定基を有することもできる。

【 0 0 6 2 】

【 化 2 0 】



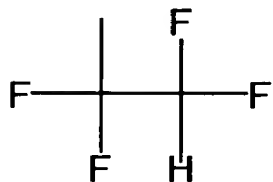
(16)
 (式中、 R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。
)

【 0 0 6 3 】

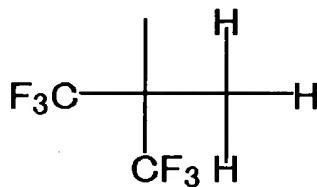
具体的には下記式(16) - 1 ~ (16) - 3に示すものが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

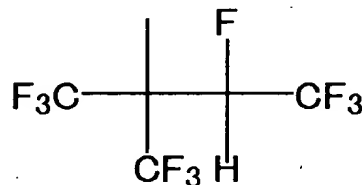
【 化 2 1 】



(16)-1



(16)-2



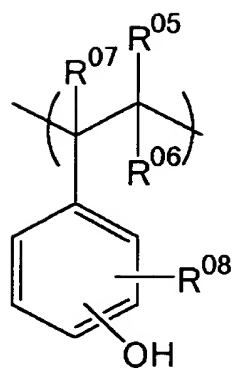
(16)-3

【 0 0 6 5 】

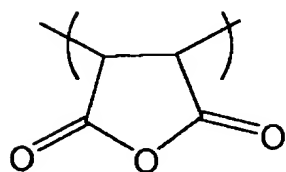
本発明の式(1)の単位と酸不安定基を含有する単位との共重合ポリマーは、密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーを更に加えて重合させることができる。密着性向上のためのモノマーとしては、フェノール、酸無水物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記式(17) - 1 ~ (17) - 29で示されるものが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

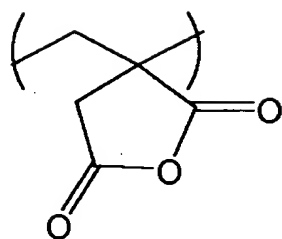
【化 2 2】



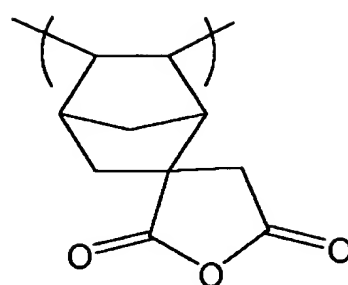
(17)-1



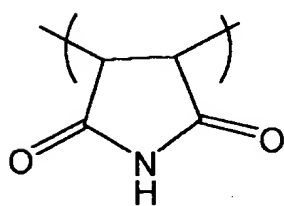
(17)-2



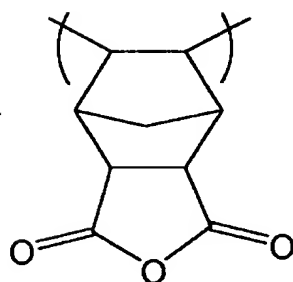
(17)-3



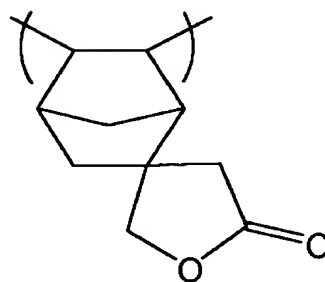
(17)-4



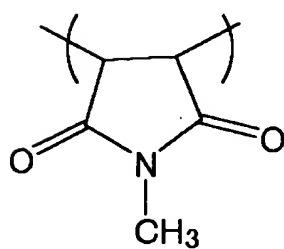
(17)-5



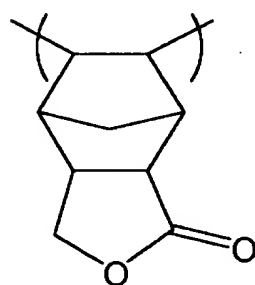
(17)-6



(17)-7



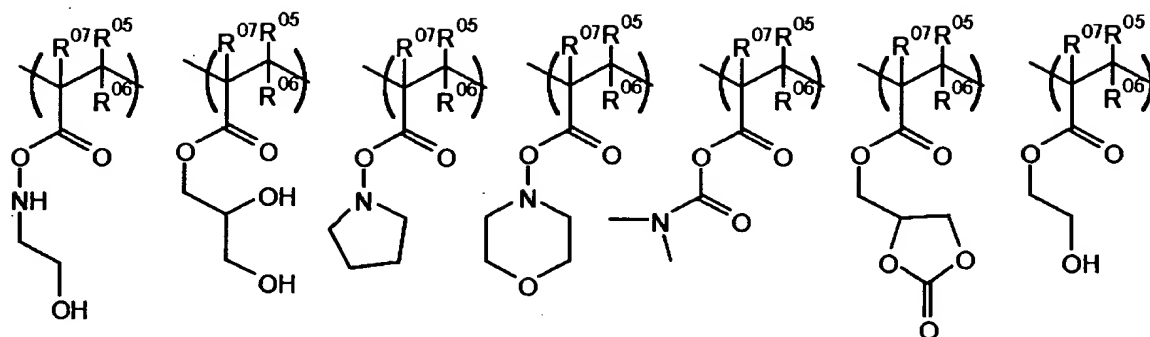
(17)-8



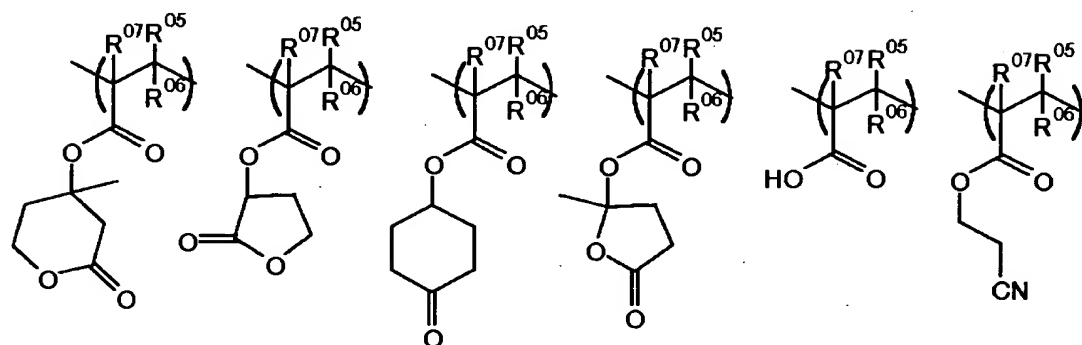
(17)-9

【0067】

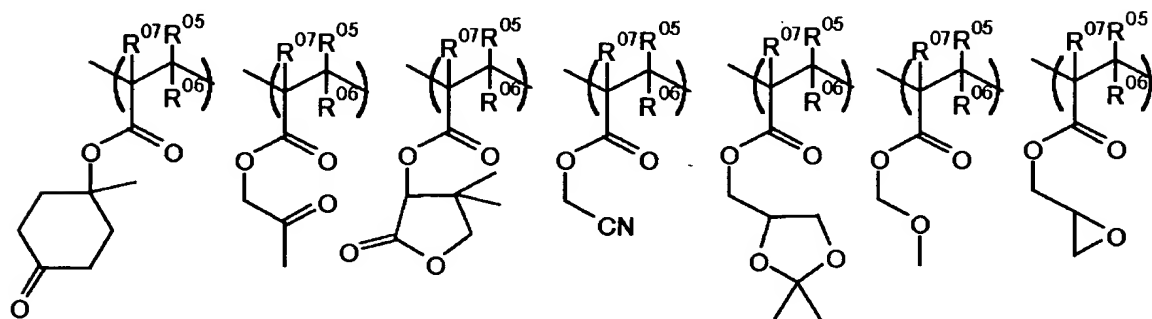
【化23】



(17)-10 (17)-11 (17)-12 (17)-13 (17)-14 (17)-15 (17)-16



(17)-17 (17)-18 (17)-19 (17)-20 (17)-21 (17)-22



(17)-23 (17)-24 (17)-25 (17)-26 (17)-27 (17)-28 (17)-29

【0068】

式中、 R^{05} 、 R^{06} 、 R^{07} 、 R^{08} は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基である。

【0069】

上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記式(1)で示される単位を

与える重合性モノマー類、更に好ましくは上述した酸不安定基を含有する単位を与えるモノマー類、式(17)-1～(17)-29の単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(あるいは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)、金属触媒を用いた開環重合などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0070】

なお、上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～1,000,000、特に2,000～100,000とすることが好ましい。

【0071】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型のポジ型レジスト材料として使用することができる。

【0072】

従って、本発明は、

- (A) 上記高分子化合物(ベース樹脂)、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0073】

この場合、これらレジスト材料に、更に

- (D) 塩基性化合物、
- (E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

【0074】

ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このよう

な有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコール-モノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、フッ素原子を含む溶媒としては2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサノン、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1,1

、1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサンアニオニック)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロ

メチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等を挙げることができ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0075】

本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0076】

(C) 成分の酸発生剤としては、下記一般式(18)のオニウム塩、式(19)のジアゾメタン誘導体、式(20)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。



(但し、 R^{30} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム又はスルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

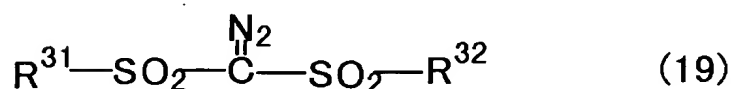
【0077】

R^{30} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル

基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0078】

【化24】



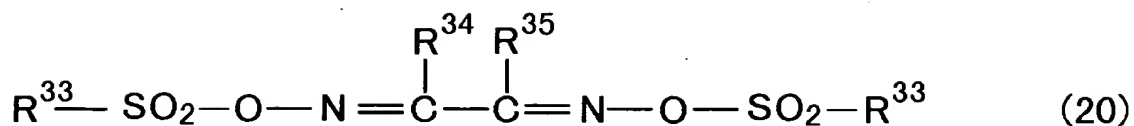
(但し、R³¹、R³²は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

【0079】

R³¹、R³²のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0080】

【化 2 5】



(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数 1～12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数 7～12 のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭素数 1～6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0 0 8 1】

R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{31} 、 R^{32} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} 、 R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0 0 8 2】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチ

ルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオ
 ロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホ
 ニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキ
 シル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニ
 ウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメ
 タンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン
 酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスル
 ホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(
 キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾ
 メタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルス
 ルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(
 sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジ
 アゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-
 ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン
 、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニ
 ル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シ
 クロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、
 1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメ
 タン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)
 ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)
 - α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジ
 フェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロ
 ヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペン
 タンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル
 -3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)
 - α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフ
 エニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキ
 シルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジ
 オングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4

-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -（メタンスルホニル）- α -ジメチル
 グリオキシム、ビス- α -（トリフルオロメタンスルホニル）- α -ジメチル
 グリオキシム、ビス- α -（1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル）- α -
 ジメチルグリオキシム、ビス- α -（tert-ブタンスルホニル）- α -ジ
 メチルグリオキシム、ビス- α -（パーフルオロオクタンスルホニル）- α -ジ
 メチルグリオキシム、ビス- α -（シクロヘキサンスルホニル）- α -ジメチル
 グリオキシム、ビス- α -（ベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム
 、ビス- α -（p-フルオロベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム
 、ビス- α -（p-tert-ブチルベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリ
 オキシム、ビス- α -（キシレンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビ
 ス- α -（カンファースルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシ
 ム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-（p-トルエンスルホニル）プ
 ロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（p-トルエンスルホニル）プロパ
 ン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジス
 ルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジ
 ル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスル
 ホネート誘導体、1, 2, 3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1
 , 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2,
 3-トリス（p-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル
 誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート
 、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-
 ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トシレート、5-ノルボル
 ネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド
 -イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸
 トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（p-tert-ブ
 トキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ
 ス（p-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸
 トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブトキシ
 フェニル）ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス（p-te

r t -ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0083】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.2~15重量部、特に0.5~8重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15重量部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0084】

塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0085】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒

素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0086】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*，*N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*，*N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*，*N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0087】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルブ

ロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニ

トリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0088】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホル

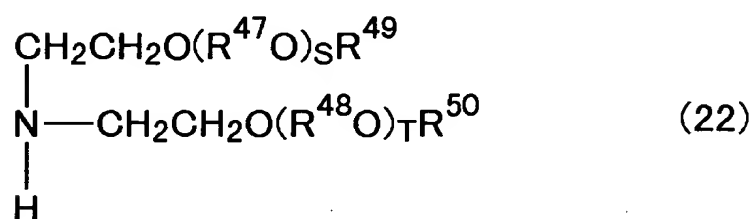
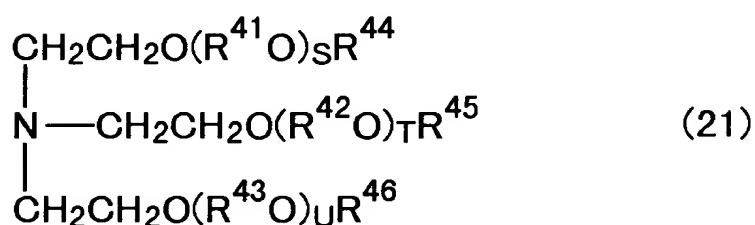
ムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0089】

更に、下記一般式(21)及び(22)で示される塩基性化合物を配合することともできる。

【0090】

【化26】



(式中、 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{47} , R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S, T, Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S, T, U=0のとき、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} は水素原子を含まない。)

【0091】

ここで、 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{47} , R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノ

ニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0092】

また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0093】

更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0094】

S, T, Uはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0095】

上記式(21)、(22)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラ

ウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0096】

なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100重量部に対して0.01~2重量部、特に0.01~1重量部が好適である。配合量が0.01重量部より少ないと配合効果がなく、2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0097】

次に、溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0098】

分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4

、4' イソプロピリデンビス [2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス [2-フルオロフェノール]、4, 4' - [(4-フルオロフェニル) メチレン] ビス [2-フルオロフェノール]、4, 4' - メチレンビス [2, 6-ジフルオロフェノール]、4, 4' - (4-フルオロフェニル) メチレンビス [2, 6-ジフルオロフェノール]、2, 6-ビス [(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル) メチル] - 4-フルオロフェノール、2, 6-ビス [(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル) メチル] - 4-フルオロフェノール、2, 4-ビス [(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル) メチル] - 6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、 R^{13} と同様のものが挙げられる。

【0099】

好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3, 3', 5, 5' - テトラフルオロ [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4, 4' - [2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェノール-4, 4' - ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス (4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4-tert-ブトキシフェニル) メタン、ビス (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) メタン、ビス (4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) メタン、ビス (4-(1'-エトキシエトキシ) フェニル) メタン、ビス (4-(1'-エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、2, 2-ビス (4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)) プロパン、2, 2-ビス (4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'-tert-ブトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'-(1'-エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'-(1'-エトキシプロピルオキシ) フェニル) プロパン、4, 4-ビス (4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 tert-ブチル、4, 4-ビス

(4' - (2' ' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、4, 4-ビス (4' - *tert*-ブトキシフェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、4, 4-ビス (4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、4, 4-ビス (4' - *tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' ' - エトキシエトキシ) フェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' ' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、トリス (4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4-*tert*-ブトキシフェニル) メタン、トリス (4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル) メタン、トリス (4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタン、トリス (4 - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) メタン、トリス (4 - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' ' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' ' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - *tert*-ブトキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - *tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - *tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸-1, 1-*t*-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-*t*-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-*t*-ブチルエステル、コール酸-*t*-ブチルエステル、デオキシコール酸-*t*-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-*t*-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-*t*-ブチルエステル、1, 1'-ビスシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-*t*-ブチルエステル等が挙げられる。

【0100】

本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料

中の固形分100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。20重量部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0101】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0102】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0103】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1～1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～200℃、10秒～10分間、好ましくは80～150℃、30秒～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/cm²程度となるように照射した後

、ホットプレート上で60～150℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF2、146nmのKr2、134nmのKrAr、126nmのAr2などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0104】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF2エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0105】

【実施例】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0106】

【合成例1】 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2,2-トリフルオロエチルエステルの合成

ジシクロペンタジエンを熱分解することにより得られるシクロペンタジエン62.0gを500mlの三つ口フラスコに入れ、フラスコを水浴に浸して反応温

度を25℃以下に保ちながら、125.6gのアクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルを滴下した。滴下終了後水浴を外し、一晚攪拌を行った後、得られた油状物質を減圧下蒸留したところ、147.2gのビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2,2,2-トリフルオロエチルエステルが得られた。収率は82.0%であった。

【0107】

[合成例2] ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸1-エチルシクロペンチルエステルの合成

1Lの四つ口フラスコ中で1-エチルシクロペンタノール75.3gを塩化メチレン300gに溶解させた。フラスコを氷浴に浸して、その中にアクリル酸クロライド65.7gと小さじ一杯のジメチルアミノピリジンを投入した後、反応温度を15℃以下に保ちながら、113.4gのトリエチルアミンを滴下した。滴下終了後氷浴を外し、3時間攪拌を行った後、通常の反応後処理を行い、得られた油状物質を減圧下蒸留したところ、86.8gのアクリル酸1-エチルシクロペンチルが得られた。収率は78.2%であった。

【0108】

次に、85.0gのアクリル酸1-エチルシクロペンチルを用いて、合成例1と同様の方法で反応を行ったところ、89.2gのビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸1-エチルシクロペンチルエステルが得られた。収率は75.3%であった。

【0109】

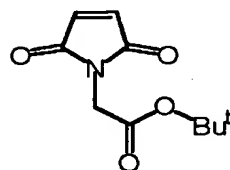
[合成例3] モノマー1の合成

1Lの三つ口フラスコ中に水素化ナトリウム22.5gを入れ、そこへジメチルホルムアミド350gを投入した。フラスコを氷浴に浸し、反応温度を0℃以下に保ちながらマレイミド75.7gを滴下した。滴下終了後氷浴を外し、2時間熟成させた後、フラスコを水浴に浸し、反応温度を15℃以下に保ちながら、クロロ酢酸(tert-ブチル)123.3gを滴下した。滴下終了後水浴を外し、3時間攪拌を行った後、通常の反応後処理を行い、得られた油状物質を減圧下蒸留したところ、134.2gの下記に示すモノマー1が得られた。収率は8

1. 5%であった。

【0110】

【化27】



モノマー1

【0111】

〔合成例4〕 ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルとビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロペンチルエステルと無水マレイン酸の3元共重合反応

1 Lのフラスコにビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル75 g、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロペンチルエステル80 g、無水マレイン酸67 g、溶媒としてジオキサン43 gを投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを9.0 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール10 Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体173.8 gを得た。

【0112】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル：ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロペンチルエステル：無水マレイン酸=25：25：50
重量平均分子量 (Mw) = 8, 700

分子量分布 (M_w/M_n) = 1.63

【0113】

【合成例5】 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルとビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 1-エチルシクロペンチルエステルとN-メチルマレイミドの3元共重合反応

1 Lのフラスコにビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル 77 g、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 1-エチルシクロペンチルエステル 85 g、N-メチルマレイミド 70 g、溶媒としてジオキサン 43 gを投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを8.4 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール 10 Lに沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 160.8 gを得た。

【0114】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル：ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 1-エチルシクロペンチルエステル：N-メチルマレイミド = 25 : 25 : 50

重量平均分子量 (M_w) = 8,400

分子量分布 (M_w/M_n) = 1.59

【0115】

【合成例6】 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルとモノマー1の2元共重合反応

1 Lのフラスコにビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸

2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル 135.5 g 及び 130.0 g の上記モノマー 1 を入れ、溶媒としてジオキサン 74 g を投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 8.1 g 加え、 60°C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、イソプロピルアルコール 10 L に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 60°C で減圧乾燥し、白色重合体 217.7 g を得た。

【0116】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル：モノマー 1 = 50 : 50

重量平均分子量 (Mw) = 9, 200

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.53

【0117】

【比較合成例 1】ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロペンチルエステルと N-メチルマレイミドの 2 元共重合反応

500 ml のフラスコ中でビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロペンチルエステル 25 g、N-メチルマレイミド 2 g をトルエン 120 ml に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN 0.66 g を仕込み、 60°C まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをアセトンに溶かし、メタノール 5 L 中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。

共重合組成比

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロ

ペンチルエステル：N-メチルマレイミド=50：50

重量平均分子量 (M_w) = 9, 700

分子量分布 (M_w/M_n) = 1. 63

【0118】

〔比較合成例2〕エチルアダマンタンメタクリル酸エステルと γ ブチロラクトンメタクリル酸エステルの2元共重合反応

500mlのフラスコ中でエチルアダマンタンメタクリル酸エステル20g、 γ ブチロラクトンメタクリル酸エステル16gをトルエン120mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN0. 66gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをアセトンに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。

共重合組成比

エチルアダマンタンメタクリル酸エステル： γ ブチロラクトンメタクリル酸エステル=50：50

重量平均分子量 (M_w) = 10, 300

分子量分布 (M_w/M_n) = 1. 73

【0119】

次に、上で得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 10gに十分に溶解させ、0. 2 μ mのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

比較例用ポリマー3として、分子量10, 000、分散度 (M_w/M_n) 1. 10の単分散ポリヒドロキシスチレンの30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを合成し、透過率比較例用ポリマー3とした。分子量15, 000、分散度1. 7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー4とした。メタ/パラ比40/60で分子量9, 000、分散度2. 5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー5とした。

【 0 1 2 0 】

ポリマー溶液をMgF₂基板にスピコーティング、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークし、厚さ300nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計（日本分光製、VUV200S）を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【 0 1 2 1 】

【表1】

ポリマー	透過率 248nm (%)	透過率 193nm (%)	透過率 157nm (%)
合成例4ポリマー	88	85	33
合成例5ポリマー	87	42	35
合成例6ポリマー	86	40	38
比較合成例1ポリマー	85	26	22
比較合成例2ポリマー	92	86	10
比較例用3ポリマー	85	1	3
比較例用4ポリマー	90	70	1
比較例用5ポリマー	70	1	6

【 0 1 2 2 】

【実施例、比較例】

上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。

次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-30（日産化学製）を55nmの膜厚で成膜して、KrF光（248nm）で反射率を1%以下に抑えた基板上にスピコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークし、レジストの厚みを300nmの厚さにした。これをエキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR-S202A、NA-0.6、σ0.75、2/3輪帯照明）を用いてCrマスクでラインアンドスペースパターンを露光し、露光後直ちに110℃で90秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

【 0 1 2 3 】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2～4に示す。

評価方法：

0. $20\mu\text{m}$ のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(Eop)として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。耐ドライエッチング性の試験では、レジストのスピンコート後のウエハーを、2系統の条件で評価した。

【0124】

(1) CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジストの膜厚差を求めた。また、エッチング後の表面のラフネスをAFMで測定した。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0 Pa
RFパワー	1300 W
ギャップ	9 mm
CHF_3 ガス流量	0.03 L/min
CF_4 ガス流量	0.03 L/min
Arガス流量	0.10 L/min
時間	60 sec

(2) Cl_2/BCl_3 系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のレジストの膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0 Pa
RFパワー	300 W
ギャップ	9 mm
Cl_2 ガス流量	0.03 L/min
BCl_3 ガス流量	0.03 L/min
CHF_3 ガス流量	0.10 L/min

O₂ガス流量

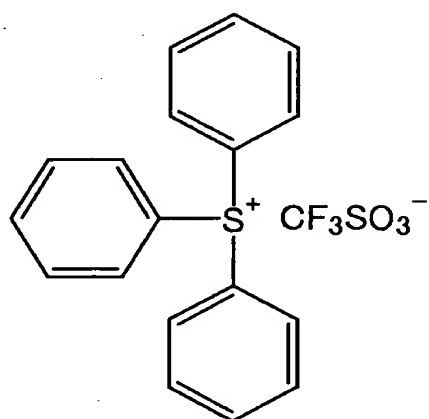
0.002 L/min

時間

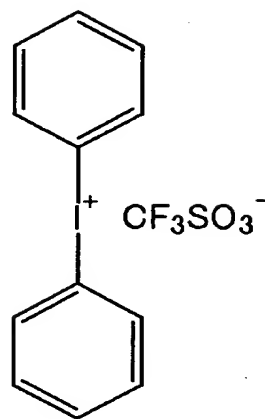
360 sec

【0125】

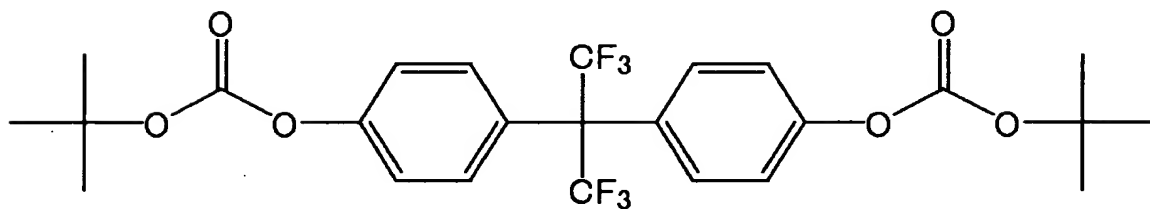
【化28】



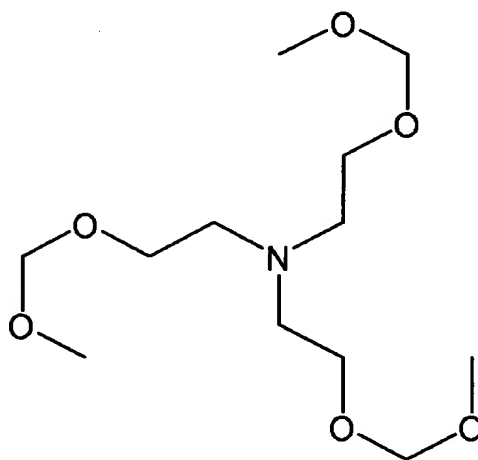
PAG1



PAG2



DRI



TMMEA

【0126】

【表 2】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 /架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン(0.1)	-	40	0.18
合成例 5 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン(0.1)	-	40	0.18
合成例 6 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン(0.1)	-	32	0.17
合成例 6 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン(0.1)	DRI (20)	30	0.18
合成例 6 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン(0.1)	-	22	0.17
合成例 6 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	-	38	0.17
合成例 6 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	-	40	0.17
比較 合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン(0.1)	-	45	0.18
比較 合成例 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン(0.1)	-	25	0.16

【 0 1 2 7 】

【表 3】

ポ リ マ ー	CHF ₃ /CF ₄ 系カ*エッチング* 速度 (nm/分)	Cl ₂ /BCl ₃ 系カ*エッチング* 速度 (nm/分)
合成例 4 ポ リ マ ー	99	120
合成例 5 ポ リ マ ー	95	122
合成例 6 ポ リ マ ー	98	128
比較合成例 1 ポ リ マ ー	97	122
比較合成例 2 ポ リ マ ー	90	105
比較例用 3 ポ リ マ ー	90	103
比較例用 4 ポ リ マ ー	180	350
比較例用 5 ポ リ マ ー	88	100

【 0 1 2 8 】

【表 4】

ポ リ マ ー	CHF ₃ /CF ₄ 系カ*エッチング* 後の表面ラフネス Rms(nm)
合成例 4 ポ リ マ ー	3.5
合成例 5 ポ リ マ ー	3.8
合成例 6 ポ リ マ ー	3.6
比較合成例 1 ポ リ マ ー	3.6
比較合成例 2 ポ リ マ ー	10.8
比較例用 3 ポ リ マ ー	2.2
比較例用 4 ポ リ マ ー	20.5
比較例用 5 ポ リ マ ー	1.5

【 0 1 2 9 】

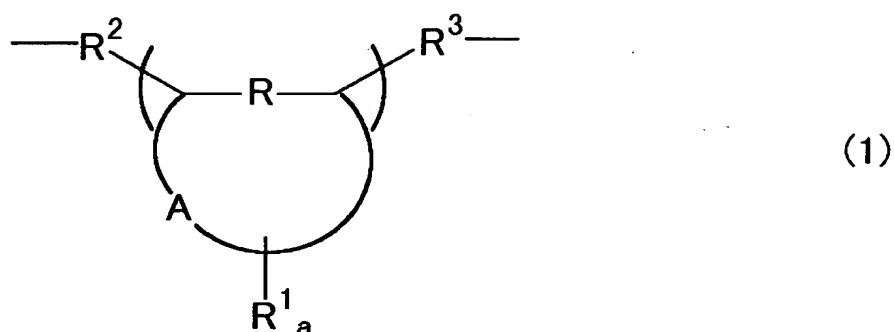
表 1 ～ 4 の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F 2 エキシマレーザー（1 5 7 n m）付近の波長における十分な透明性と、解像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さく、エッチング後の表面ラフネスも良好なことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記一般式（１）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化１】



（式中、Aは炭素数2～20の脂肪族又は脂環式の2価の炭化水素基、 R^1 はフッ素原子を少なくとも1つ以上含むアルキル基であり、該アルキル基は、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでエーテル、エステル、カーボネート、アルコール、アセトキシ又はチオエステルを形成していてもよく、aは1～3の正数である。 R 、 R^2 、 R^3 は単結合又はメチレン基である。）

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF2エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社